

[11]公告編號：488107

[44]中華民國 91 年 (2002) 05 月 21 日

發明

全 4 頁

[51] Int.Cl⁰⁷ : H01M4/40
C01D15/02

[54]名稱：鋰二次電池用正極材料及其製造方法

[21]申請案號：090104839

[22]申請日期：中華民國 90 年 (2001) 03 月 02 日

[30]優先權：[31]2000-364075 [32]2000/11/30 [33]日本

[72]發明人：

小廣 健司 日本

長瀬 隆一 日本

[71]申請人：

日鋼材料股份有限公司 日本

[74]代理人：林鑑珠 先生

1

2

[57]申請專利範圍：

1.一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於，係以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者，且滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ 。

2.一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造申請專利範圍第1項之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係將以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合，在大氣或氧環境氣氛下以 480-850°C 來燒成。

3.一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造申請專利範圍第1項之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係使得以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物

混合所得之混合物，在大氣或氧環境氣氛下以 480-630°C 來燒成 15-40 小時後進行粉碎，進一步於周環境氣氛下以 700-850°C 進行 3-10 小時之燒成。

圖式簡單說明：

圖1所示係使用實施例1所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖2所示係使用比較例1所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖3所示係使用比較例2所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖4所示係使用比較例3所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖5所示係使用比較例4所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特

(2)

3

4

性圖。

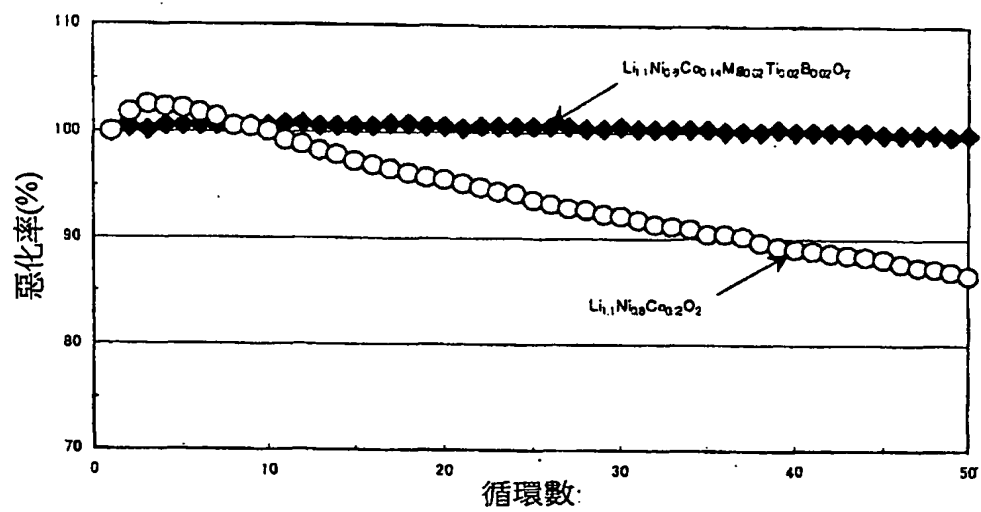


圖 1

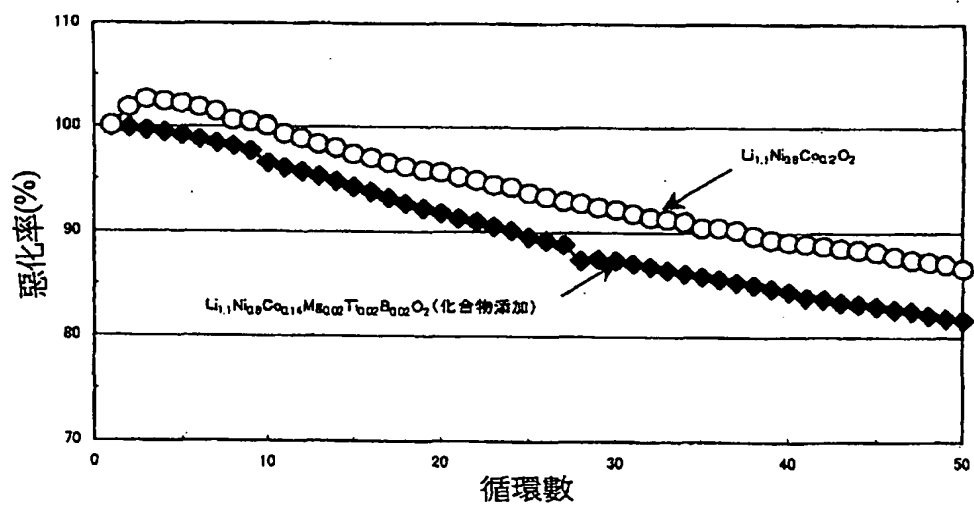


圖 2

(3)

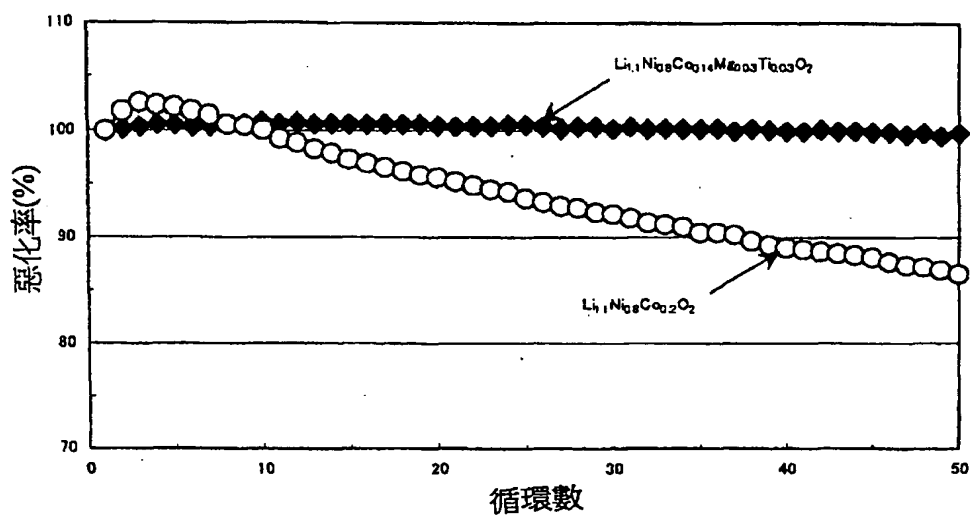


圖 3

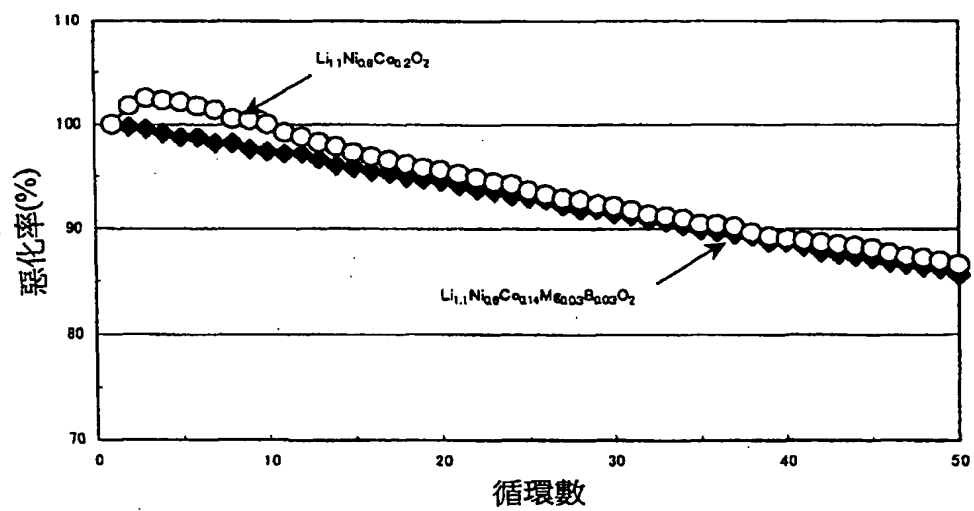


圖 4

(4)

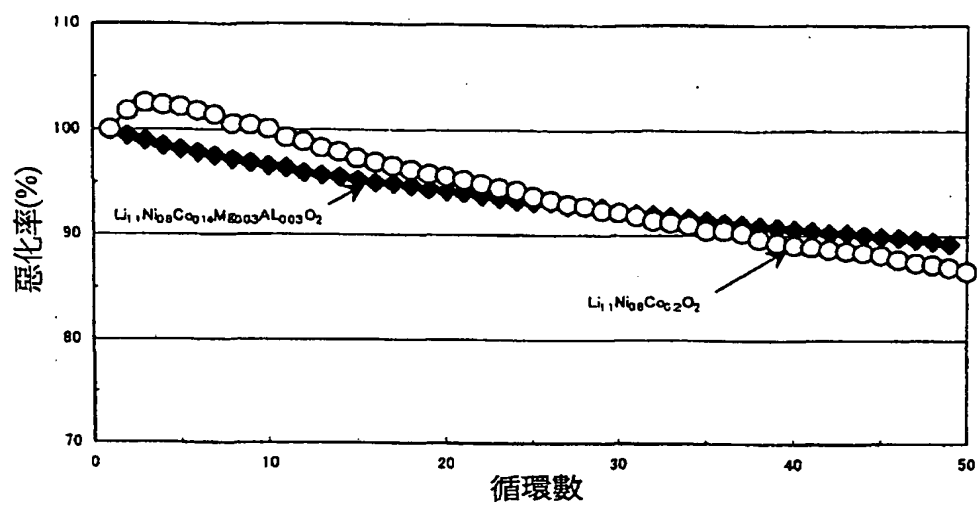


圖 5

公告本

申請日期	90.3.2.
案 號	90104839
類 別	H01M 4/40, C01D15/2

A4
C4

488107

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	鋰二次電池用正極材料及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.小廣 健司 2.長瀬 隆一
	國 籍	1.2.日本
	住、居所	1.2.日本茨城縣北茨城市華川町白場 187 番地 4 日鑛材料股份有限公司磯原工場內
三、申請人	姓 名 (名稱)	日鑛材料股份有限公司
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	日本東京都港區虎門 2-10-1
	代 表 人 姓 名	山本 紀道

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

鋰二次電池用正極材料及其製造方法

[課題] 提供一種高容量，且在循環特性、熱安定性方面優異之二次電池用正極材料。

[解決手段] 一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於，係以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_3\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者。當中，滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ 。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期：2000.11.30.案號：2000-364075，☒有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (I)

[發明之詳細說明]

[發明所屬之技術領域]

本發明係關於一種鋰二次電池用正極材料，尤其是關於一種高容量之在循環特性、安全性方面優異之 LiNiO_2 系層狀化合物。

[習知技術]

鋰二次電池相較於以往之二次電池由於具有高能量密度，乃普遍地作為行動電話、可攜式攝影機、筆記型電腦等之電子機器用電池，更期待將來能利用於電動車、一般家庭之分散配置型電源，目前正如火如荼地進行研究開發以獲得更高容量、更高效率之電池。

目前市售之鋰二次電池用正極活性物質中，主要是使用到 LiCoO_2 ，但由於熱安定性不佳、又鈷本身之蘊藏量少，在穩定供給、價格成本方面有其缺點。

取而代之，資源量豐富在價格上有利的 LiMnO_4 系尖晶石化合物乃受到矚目。

該尖晶石化合物在熱安定性上優異，被視為安定性高之物，但每單位重量之容量(以下稱為活性物質容量)僅為鈷的 $2/3$ 左右，故幾乎無法適用於需要高容量之行動電話等方面。

又，使用上述尖晶石化合物之二次電池之循環特性不佳，在 50°C 以上之高溫下自放電的情形相當顯著，所以即使是被認為最可能利用之電動車而言在實用上也大有問題。

五、發明說明 (7)

基於上述現狀，目前對於擁有豐富資源、活性物質容量也較鈷系為高之鎳・鈷複合氧化物之研究也蓬勃地進行著。

惟，該化合物在大氣中之合成困難，需要處於氧環境氣氛下，且由於 Ni 容易佔據 Li 晶格點，要以擁有充分之特性的實用方法來製造仍有許多技術層次上的課題。

又，尚有循環特性、熱安定性皆較 LiCoO_2 為差之問題所在。

為了改善此缺點，除了鎳・鈷以外進一步添加其他元素的方法也被廣泛地嘗試。

關於添加元素的選擇出現各種議論(日本專利特開 2000-90933、特開平 10-134811 等)，一般認為 Ni^{3+} 之離子半徑 0.56\AA 之 $0.8\sim 1.5$ 倍為適當。

在 J.Power Sources 81-82(1999)416-419 係添加 Mn 來改善循環特性。惟，活性物質容量會減至 150Ah/g 左右。由於鈷系活性物質容量為 150mAh/g 左右，此值將抵銷掉鎳・鈷系之優點所在。

在 J.Power Sources 81-82(1999)599-603 係添加 F 來提昇使得活性物質容量達 180mAh/g 左右而提昇循環特性。惟，並未對於熱安定性加以探討。

在 J.Power Sources 68(1997)係表示於鎳添加鋁可提升熱安定性。惟，此時活性物質容量會減低到 150mAh/g 左右。

於鎳・鈷添加其他元素之所以活性物質容量會減少，

五、發明說明 (3)

乃因鎳之絕對量減少之故。

不論是循環特性或熱安定性，爲了添加單一之元素來改善特性，會使用到相當程度的量，所以活性物質容量不得不減少。爲了改善此缺點，有必要添加至少 2 種之元素。

添加 2 種元素的嚐試也被廣泛地進行著。日本專利第 3045998 號係添加鈦與錳來提昇循環特性與熱安定性兩者。惟，此時之活性物質容量會減低到 160mAh/g 以下。

如同上述方式，即使添加 2 種元素活性物質容量之減少也無法抑制的原因，雖可說是添加元素的不恰當，但一般認爲係在於僅進行 2 種元素的組合要改善所有的特性有其困難之處。

在日本專利特開平 10-241691 號等公報中嚐試添加至少 3 種之元素。以 Mg 爲必要元素，另外以鈷系、鎳系、錳系之改善材料特性之類，做出對於 Mg 之電子傳導性提昇的貢獻，改善循環特性。

此時，當中雖記載也可改善熱安定性，但對於活性物質容量則不明確。又，也有對於 Mg 之電子傳導提昇所能達到之特性改善持反對意見者(見日本專利第 3088716 號)。

如上所述，關於添加元素之種類、數量等之選擇非常的困難，不同的研究機關得到了不同的見解。

[發明所欲解決之課題]

本發明係用以解決上述問題點所得者，本發明之目的在於確立：藉由添加鎳鈷酸鋰至少 3 種之元素，可製造高

五、發明說明 (4)

容量且在循環特性、安全性上優異之正極材料的方法。

[用以解決課題之手段]

本發明者等，爲了達成上述目的，對於 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ 之製造方法努力研究的結果，發現若添加擇自 Ti、Mg、B、Al 中之至少 3 種，則在特性的提昇上相當顯著。

又，在製造上述材料之際，添加之元素必須均一地混合，是以採行共沉法爲適當之事，以及關於和 Li 化合物的反應，需要花費心思於燒成方法上之事等，是相當明顯的。

本發明基於上述先見之明，乃如下述般，提供一種高容量且在循環特性、熱安定性上優異之鋰二次電池用正極材料。

(1)一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於，係以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者。

(2)一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造上述之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係將以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合，在大氣或氧環境氣氛下以 480-850°C 來燒成。

(3)一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造上述之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係使得以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合所得之混合物，在大氣或氧環境氣氛下以 480-630°C 來燒成 15-40 小時後進行粉碎，進一步於同環境氣氛下以

五、發明說明(5)

700-850°C 進行 3-10 小時之燒成。

[發明之實施形態]

以下針對本發明之實施形態詳細地說明。

本發明之最大特徵，係採用一種鋰二次電池用正極材料，其以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者；並滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ 。

可添加至以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_2$ 所表示之層狀構造之鋰插入化合物的金屬可舉出甚多，但基於前述離子半徑所出現之議論而限於某範圍數量。

其次當遇到電池材料般在實用化與成本牽連很深之材料的情形，很難想像使用貴金屬的這種做法。又，基於取代鎳的觀點，負離子要從對象中刪除。再者，考慮到往後之環境問題，則不能使用毒性強的元素。

基於以上之考量，自週期表之第 2 週期到第 4 週期為止之 2A 到 4B 的元素，從中選擇毒性低之元素。具體而言，有 B、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Fe、Cu、Zn 等。

基於上述之考量，將 $\text{Ni}_{1-a}\text{Co}_x(\text{OH})_2$ 、添加元素之各種化合物、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加以混合，以各種之條件進行燒成而製作鎳鈷酸鋰。

同時使用添加元素與鎳、鈷之硫酸溶液藉共沉法製作氫氧化物，將之與 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 混合燒成而製造鎳鈷酸鋰。

五、發明說明 (6)

測定所得之正極材料之循環特性、熱安定性可發現，以後者之共沉法所得之物雖特性良好，但活性物質容量之減少很嚴重。

其次，以同樣的方法取 2 種添加元素製作鎳鈷酸鋰。此時，若選擇上述元素特定之物，雖可得到循環特性良好、或熱安定性良好之物，但無法得到兩者皆良好之物。

又，比較共沉法所得者與添加元素之化合物所得者，特性良好者係與添加元素為 1 種之時同樣的。

再者，以同樣的方法選擇至少 3 種之添加元素來製作鎳鈷酸鋰。選擇之元素係基於添加 1 種或 2 種元素時之知識。

具體而言，Mg、Ti 等在循環特性之改善效果上顯著，B、Al 等在熱安定性之提昇上有顯著效果。又，Mg 與 Ti 在循環特性之改善上雖有效果，僅以 Mg 或 Ti 時則效果打折扣，而添加 Mg 與 Ti 兩者則循環特性之改善很明顯。

上述例子不過是所獲致之發現的一部分，另基於此嚐試添加至少 3 種之元素。其結果，發現以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者；並滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ 之情形下，在循環特性、熱安定性可獲得顯著之改善，且活性物質容量之減少很少。

又，作為鎳鈷酸鋰之製作方法，若使用以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ ，則效果顯著。

五、發明說明 (7)

關於燒成條件有必要與 Li 化合物混合而在大氣或氧環境氣氛下以 480-850℃ 來燒成，或是以 480-630℃ 來燒成 15-40 小時後進行粉碎，進一步以 700-850℃ 進行 3-10 小時之燒成，藉此，可得到安定之效果。

[實施例]

以下，以具體之實施例來說明本發明之幾個例子，但該等實施例不論從哪個方向來思考都不致於限制本發明。

首先，說明本發明之評價方法。電池特性之評價，係使用實驗室規模之硬幣型電池來進行。

亦即，將正極活性物質、導電性碳以及在作為黏合劑之聚氟化乙炔加入正甲基吡咯烷酮加以混合，藉刮刀法在鋁箔上製膜者定為正極，而將金屬鋰板壓接於鎳網孔者定為負極。

分離件係使用聚丙烯製之物，電解液係使用對於 EC(乙烯碳酸酯)與 DMC(二甲基碳酸酯)1 對 1 混合之物加入作為支持鹽之 1M 的 LiPF_6 所得者。該電池之特性係以 25℃ 之充放電電流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、斷開電壓 3.0-4.3V 來測定。

熱安定性之評價係對充電之正極進行熱測定來求出。對與電池特性評價同樣的硬幣單元充電後分解取出正極，以 DMC 洗淨後進行真空乾燥。一邊對該正極導入 Ar 氣一邊進行熱重量分析。將所得之資料微分，藉被視為氧釋出之 200-300℃ 之峰值溫度來評價熱安定性。

(實施例 1)

五、發明說明(8)

秤取金屬鎳與金屬鈷成爲 $\text{Ni} : \text{Co} = 0.8 : 0.14$ (莫爾比, 以下皆同), 溶解於 50 重量%之硫酸溶液中。

對其添加硝酸鎂、氯化鈦、4 硼酸銨成爲 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mg} : \text{Ti} : \text{B} = 0.8 : 0.14 : 0.02 : 0.02 : 0.02$, 調整溶液濃度使得鎳、鈷、鎂、鈦、硼之合計爲 60g/l。

然後對其加入氯化銨將 pH 調整至約 5 之後, 添加 6mol/l 之氫氧化鈉溶液使得混合氫氧化物共沉。共沉後之氫氧化物以數次水洗之後, 將之乾燥。所得之粉體呈球狀, 藉由針狀之一次粒子來賦形。

對該粉體加入 $\text{LiOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使得 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mg} + \text{Ti} + \text{B}) = 1.1 : 1$ 混合之, 於 750°C 、10 小時在大氣中進行熱處理。

經由 X 射線繞射進行相鑑定之結果, 所得之化合物呈層狀岩鹽構造(六方晶: $R3m$), 並未檢測出其他相。使用該化合物製作硬幣型電池來評價電池特性。

圖 1 係顯示循環特性, 結果本發明之循環惡化非常的少。表 1 係活性物質容量與熱分析(將熱重量分析所得之重量減少加以微分之曲線之氧釋出所得之峰值位置)之結果。

活性物質容量即使相較於無添加元素之鎳鈷酸鋰之 180mAh/g 以上也幾乎沒有不佳之值。又, 關於熱安定性, 氧釋放溫度顯著地上升了。

以上述實施例 1 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果如表 1 所示。

(實施例 2)

五、發明說明(9)

取代實施例 1 之 B 改用 Al 進行相同的實驗。作為 Al 之化合物係使用硝酸鋁。結果與實施例 1 幾乎為同樣。關於其他的組合也是同樣的結果。

以上述實施例 2 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣地示於表 1。

(實施例 3)

將實施例 1 所得之混合氫氧化物與 $\text{LiOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以相同的比例混合，在氧環境氣氛下經 550°C 、24 小時燒成之後進行粉碎，進一步以 750°C 燒成 5 小時。循環特性、熱安定性與實施例 1 同樣，而活性物質容量成為 180Ah/g 以上。以上述實施例 3 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣地示於表 1。

[表 1]

顯示實施例 1~3 與比較例 1~4 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性。

	正極組成	原料	燒成方法	活性物質容量 (mAh/g)	熱安定性(°C)
無添加	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	共沉法	1 段燒成	196	223
實施例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$	共沉法	1 段燒成	179	255
實施例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	共沉法	1 段燒成	178	256
實施例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$	共沉法	2 段燒成	185	258
比較例 1	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{B}_{0.02}\text{O}_2$	化合物	2 段燒成	160	222
比較例 2	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.03}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$	共沉法	2 段燒成	170	224
比較例 3	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.03}\text{B}_{0.03}\text{O}_2$	共沉法	2 段燒成	191	256
比較例 4	$\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.14}\text{Mg}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	共沉法	2 段燒成	200	232

1 段燒成： 750°C 、10 小時

2 段燒成： $(550^\circ\text{C}、24 \text{ 小時})+(750^\circ\text{C}、5 \text{ 小時})$

五、發明說明(10)

(比較例 1)

將以共沉法所得之 $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ 與硝酸鎂、氧化鈦(銳鈦礦)、4 硼酸銨、氫氧化鋰($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)以相同於實施例 1 之比例來混合，在氧環境氣氛下 550°C 進行 24 小時燒成後粉碎之，進一步在 750°C 進行 5 小時之燒成。

經由 X 射線繞射進行相鑑定之結果，所得之化合物呈層狀岩鹽構造(六方晶： R3m)，另觀察到其他多數之波峰。使用該化合物製作硬幣型電池來評價電池特性。

圖 2 係顯示循環特性之物，其循環惡化相當嚴重。又，表 1 中所示之活性物質容量在此減少，且無法獲致熱安定性之提昇。

如此般，若將其他元素以化合物的形式添加，即使以球磨機等來混合，在微觀上也無法進行充分的混合，或無法成為單一相、或組成變為不均一，被視為無法改善特性。

以上述比較例 1 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣地示於表 1。

(比較例 2)

秤取金屬鎳與金屬鈷成為 $\text{Ni} : \text{Co} = 0.8 : 0.14$ (莫爾比，以下皆同)，溶解於 50 重量%之硫酸溶液中。對其添加硝酸鎂、氯化鈦成為 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mg} : \text{Ti} = 0.8 : 0.14 : 0.03 : 0.03$ ，調整溶液濃度使得鎳、鈷、鎂、鈦之合計為 60g/l 。

然後對其加入氯化銨將 pH 調整至約 5 之後，添加

五、發明說明 (11)

6mol/l 之氫氧化鈉溶液使得混合氫氧化物共沉。

對該粉體加入 $\text{LiOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使得 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mg} + \text{Ti}) = 1.1 : 1$ 並混合之，於氧環境氣氛下 550°C 、24 小時燒成後進行粉碎，進一步於 750°C 燒成 5 小時。

經由 X 射線繞射進行相鑑定之結果，所得之化合物呈層狀岩鹽構造(六方晶： $R3m$)，並未檢測出其他相。使用該化合物製作硬幣型電池來評價電池特性。

圖 3 係顯示循環特性，結果循環惡化非常的少。活性物質容量相較於實施例 1 有相當的減少，又，關於熱安定性，未見到氧釋放溫度之上升。

以上述比較例 2 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣示於表 1。

(比較例 3)

秤取金屬鎳與金屬鈷成為 $\text{Ni} : \text{Co} = 0.8 : 0.14$ (莫爾比，以下皆同)，溶解於 50 重量%之硫酸溶液中。對其添加硝酸鎂、4 硼酸銨成為 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mg} : \text{B} = 0.8 : 0.14 : 0.03 : 0.03$ ，調整溶液濃度使得鎳、鈷、鎂、硼之合計為 60g/l。

然後對其加入氯化銨將 pH 調整至約 5 之後，添加 6mol/l 之氫氧化鈉溶液使得混合氫氧化物共沉。共沉後之氫氧化物經水洗數次之後，加以乾燥。

對該粉體加入 $\text{LiOH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使得 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mg} + \text{B}) = 1.1 : 1$ 並混合之，於氧環境氣氛下 550°C 、24 小時燒成後進行粉碎，進一步於 750°C 燒成 5 小時。

經由 X 射線繞射進行相鑑定之結果，所得之化合物呈

五、發明說明 (12)

層狀岩鹽構造(六方晶：R3m)，並未檢測出其他相。使用該化合物製作硬幣型電池來評價電池特性。

圖 4 係顯示循環特性，結果循環惡化相當嚴重。活性物質容量之減少不多，而熱安定性可見到提昇。

以上述比較例 3 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣示於表 1。

(比較例 4)

秤取金屬鎳與金屬鈷成爲 $\text{Ni} : \text{Co} = 0.8 : 0.14$ (莫爾比，以下皆同)，溶解於 50 重量%之硫酸溶液中。對其添加硝酸鋁、4 硼酸銨成爲 $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mg} : \text{Al} = 0.8 : 0.14 : 0.03 : 0.03$ ，調整溶液濃度使得鎳、鈷、鎂、鋁之合計爲 60g/l。

然後對其加入氯化銨將 pH 調整至約 5 之後，添加 6mol/l 之氫氧化鈉溶液使得混合氫氧化物共沉。共沉後之氫氧化物經水洗數次之後，加以乾燥。

對該粉體加入 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使得 $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mg} + \text{Al}) = 1.1 : 1$ 並混合之，於氧環境氣氛下 550°C、24 小時燒成後進行粉碎，進一步於 750°C 燒成 5 小時。

經由 X 射線繞射進行相鑑定之結果，所得之化合物呈層狀岩鹽構造(六方晶：R3m)，並未檢測出其他相。使用該化合物製作硬幣型電池來評價電池特性。

圖 5 係顯示循環特性，結果循環惡化之改善很少。無活性物質容量之減少，而在熱安定性可見到若干提昇。

以上述比較例 4 所得之鎳鈷酸鋰之活性物質容量、熱安定性之結果同樣示於表 1。

五、發明說明 (13)

[發明之效果]

如以上之說明般，本發明由於為一種以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，且 M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者，並滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ ，乃可得到一種高容量、在循環特性、熱安定性優異之正極材料。

又，由於上述層狀化合物，係將以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合，在大氣或氧環境氣氛下以 480-850°C 來燒成，乃可安定地得到均一的材料。

再者，由於使得以共沉法所得之複合氫氧化物與 Li 化合物之混合物，在 480-630°C 來燒成 15-40 小時後進行粉碎，進一步於 700-850°C 進行 3-10 小時之燒成，乃可安定地得到更高容量之材料。

[圖式之簡單說明]

圖 1 所示係使用實施例 1 所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖 2 所示係使用比較例 1 所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖 3 所示係使用比較例 2 所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

圖 4 所示係使用比較例 3 所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

五、發明說明(14)

圖 5 所示係使用比較例 4 所得之鎳鈷酸鋰而製作之硬幣型電池之循環特性圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.一種鋰二次電池用正極材料，其特徵在於，係以通式 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}\text{O}_2$ 所表示之層狀化合物，其中， M_1 、 M_2 、 M_3 係擇自 Ti、Mg、B、Al 中之一者，且滿足 $1.0 \leq x \leq 1.2$ ， $0.1 \leq a \leq 0.3$ ， $0.005 \leq b \leq 0.1$ ， $0.005 \leq c \leq 0.1$ ， $0.005 \leq d \leq 0.1$ ， $0.115 \leq a+b+c+d \leq 0.4$ 。

2.一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係將以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合，在大氣或氧環境氣氛下以 480-850°C 來燒成。

3.一種鋰二次電池用正極材料之製造方法，係用以製造申請專利範圍第 1 項之鋰二次電池用正極材料；其特徵在於，係使得以共沉法所製作之 $\text{Ni}_{1-a-b-c-d}\text{Co}_a\text{M}_{1b}\text{M}_{2c}\text{M}_{3d}(\text{OH})_2$ 與 Li 化合物混合所得之混合物，在大氣或氧環境氣氛下以 480-630°C 來燒成 15-40 小時後進行粉碎，進一步於同環境氣氛下以 700-850°C 進行 3-10 小時之燒成。

90104839

圖 1

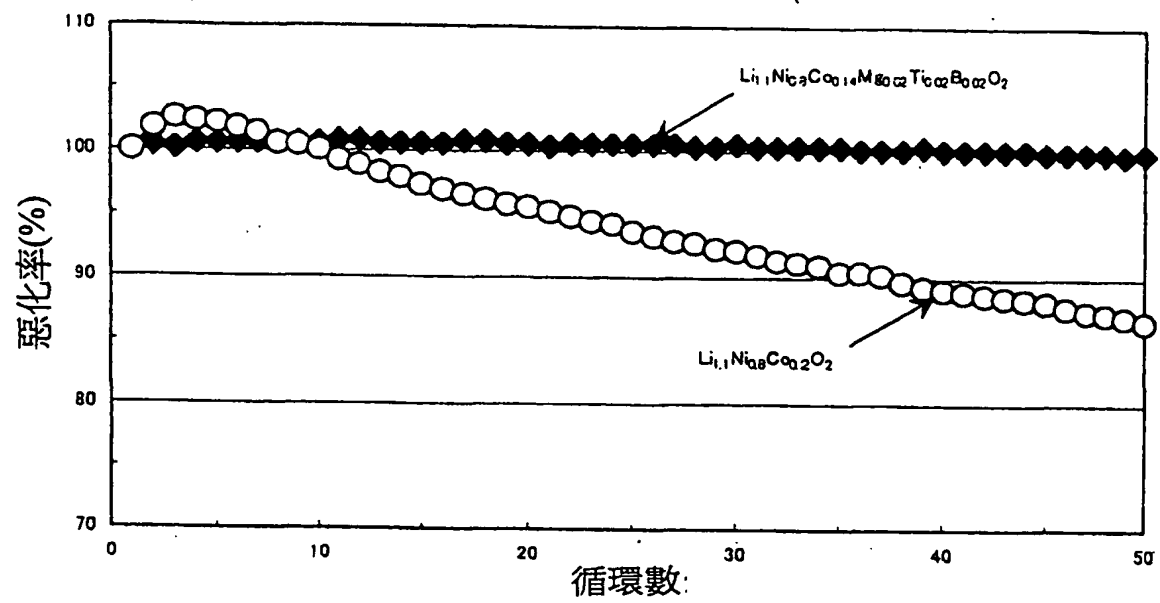


圖 2

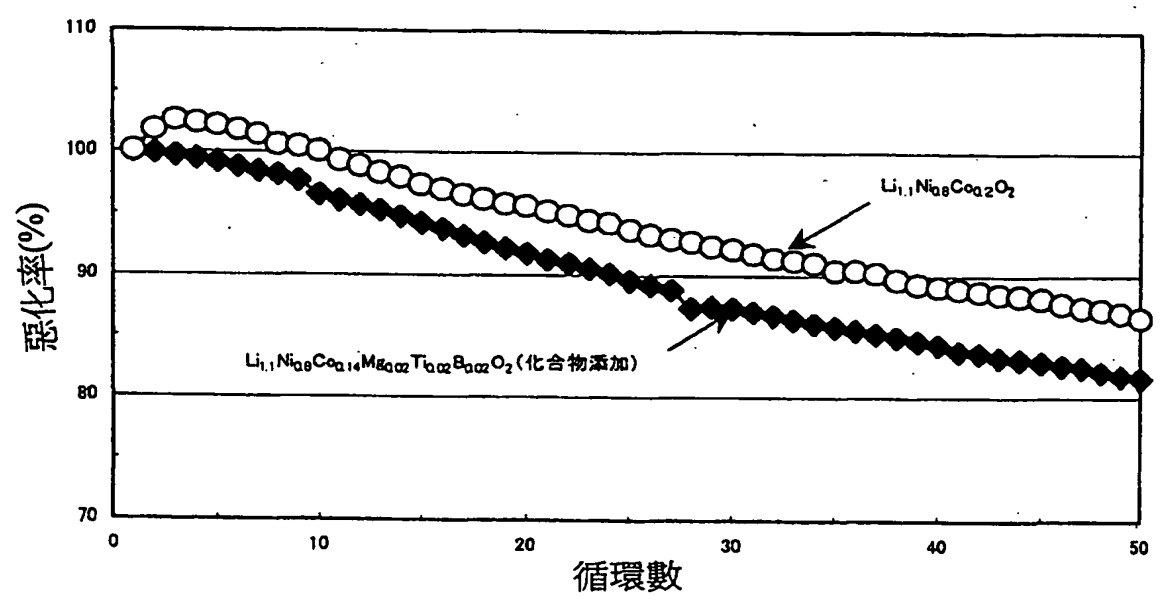


圖 3

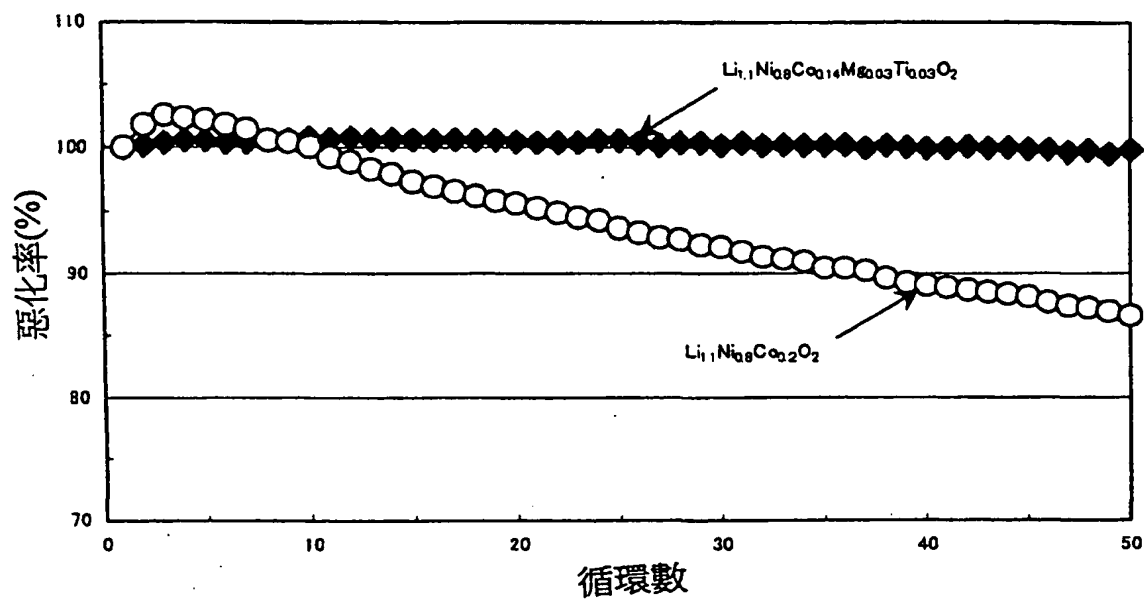


圖 4

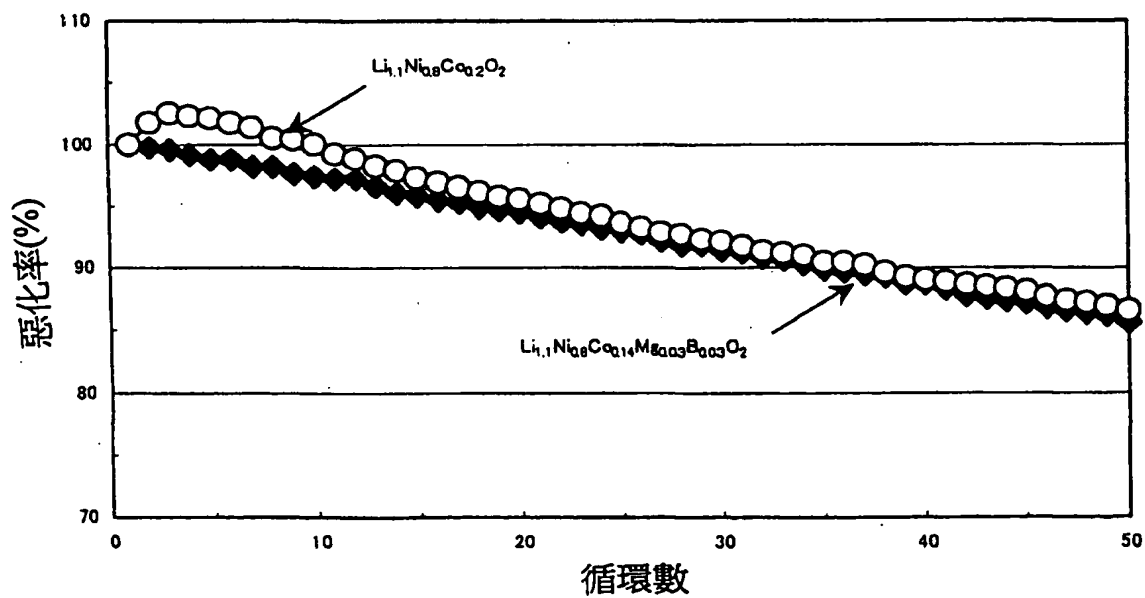


圖 5

